

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 171 810

A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 85110225.1

(51)

Int. Cl.<sup>4</sup>: B 41 M 5/26

(22)

Anmeldetag: 14.08.85

(30)

Priorität: 15.08.84 JP 170153/84

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
19.02.86 Patentblatt 86/8

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT SE

(71)

Anmelder: JUJO PAPER CO., LTD.  
No. 4-1, Oji 1-chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(72)

Erfinder: Fujimura, Fumio c/o Central Research Lab.  
JUJO PAPER CO. LTD No. 21-1, Oji 5-Chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(72)

Erfinder: Satake, Toshimi c/o Central Research Lab.  
JUJO PAPER CO. LTD No. 21-1, Oji 5-Chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(72)

Erfinder: Mori, Masanobu c/o Central Research Lab.  
JUJO PAPER CO. LTD No. 21-1, Oji 5-Chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(72)

Erfinder: Minami, Toshiaki c/o Central Research Lab.  
JUJO PAPER CO. LTD No. 21-1, Oji 5-Chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(72)

Erfinder: Fukuchi, Tadakazu c/o Central Research Lab.  
JUJO PAPER CO. LTD No. 21-1, Oji 5-Chome  
Kita-ku Tokyo(JP)

(74)

Vertreter: Kinzebach, Werner, Dr.  
Patentanwälte Reitstötter, Kinzebach und Partner  
Bauerstrasse 22  
D-8000 München 40(DE)

(54)

Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt.

(57)

Es wird ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt beschrieben, bei dem auf die Oberfläche eines Basisblattes eine wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht aufgetragen wird, und anschließend darauf eine Überzugsschicht auftragen wird, und auf die Rückseite des Basisblattes eine rückseitige Überzugsschicht aufgetragen wird, wobei die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht als Stabilisator das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters und/oder das Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure enthält.

Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsblatt weist hohe dynamische Bilddichte und überlegene Haltbarkeit auf.

EP 0 171 810 A2

- 1 Die Erfindung betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit hoher dynamischer Bilddichte und überlegener Haltbarkeit.
- 5 Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird im allgemeinen hergestellt, indem man auf die Oberfläche eines Trägers wie Papier, Film, Folie usw. eine Beschichtungsfarbe aufbringt, die durch Feinvermahlen und Dispergieren eines farblosen chromogenen Stoffs und eines Farbewicklungsmaterials, z.B. einer phenolischen Substanz, Vermischen der erhaltenen Dispersionen miteinander und Zugabe eines Bindemittels, Füllstoffs, Sensibilisierungsmittels, Gleitmittels und anderer Hilfsmittel erhalten worden ist.
- 10
- 15 Durch Wärme- oder Hitzeeinwirkung erfolgt in der Beschichtung augenblicklich eine chemische Umsetzung mit Farbbildung.
- 20 Zu den vielfältigen praktischen Verwendungen dieser wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter oder -folien gehören die Anwendung bei Vermessungsaufzeichnungsgeräten, Terminaldruckern von Computern, Druckern von Faksimiliermaschinen, Fahrscheinautomaten, Strich-Code-Zettel und dgl.. In
- 25 letzter Zeit sind die Anforderungen an Aufzeichnungsmaschinen vielfältiger und größer geworden, daher ist eine höhere Qualität der wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter erforderlich. Trotz schneller Aufzeichnung soll das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt bei geringer
- 30 Wärmeenergiezufuhr ein klares Bild mit hoher Bilddichte liefern und andererseits sollen die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter überlegene Haltbarkeit haben und z.B. beständiger gegenüber Weichmachern, Öl und Wasser sein.
- 35 Unbefriedigende Haltbarkeit bedeutet den Nachteil, daß bei Berührung mit öligen Materialien auf dem Aufzeichnungs-

1  
Bild oder bei Berührung mit einem Weichmacher (z.B. DOP, DOA) in einem Verpackungsfilm, wie Polyvinylchloridfilm  
oder bei Berührung mit Öl, Essig, Wasser usw. das Auf-  
zeichnungsbild verschwindet, und daß bei Berührung mit  
einer ein polares flüchtiges Lösungsmittel enthaltenden  
Flüssigkeit (beispielsweise Ethanol, Whisky und Haaröl)  
das Aufzeichnungsblatt verfärbt wird.

10  
Diese Nachteile führen in Bezug auf die Verwendung, Be-  
handlung und Lagerung des wärmeempfindlichen Aufzeichnungs-  
blattes zu Schwierigkeiten.

15  
In Bezug auf diese Schwierigkeiten sind verschiedene  
Verbesserungsverfahren z.B. in den unten angegebenen Ver-  
öffentlichungen beschrieben. Gemäß der JP-OS 144793/1982  
wird auf der Oberfläche eines wärmeempfindlichen Auf-  
zeichnungsblasses eine Überzugsschicht, d.h. eine Schutz-  
20 schicht aus einem hochmolekularen Material, z.B. einem  
wasserlöslichen Polymeren, verwendet.

Nach der JP-OS 132592/1983 wird ein Metallsalz der Alkyl-  
xantogensäure als Farbentwicklungsmittel in der wärme-  
25 empfindlichen Schicht mit einer Überzugsschicht verwendet.  
In der JP-OS 136493/1983 werden zwei besondere phenolische  
Verbindungen als Farbentwicklungsmittel in einer wärme-  
empfindlichen Schicht des Aufzeichnungsblattes mit einer  
Überzugsschicht verwendet. Gemäß der JP-OS 151297/1983  
30 werden ein besonderes Farbentwicklungsmittel und Farb-  
bildungshilfsmittel zu der wärmeempfindlichen Schicht eines  
Aufzeichnungsblattes mit einer Überzugsschicht gegeben.

35  
Gemäß der JP-OL 203092/1982 werden auf der Oberfläche des  
Basisblattes eines wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes

1

eine untere Überzugsschicht, die vorwiegend aus einem Füllstoff und einem Bindemittel besteht, und eine wärmeempfindliche Schicht, die auf der unteren Überzugsschicht liegt, und eine obere Überzugsschicht, die auf der wärmeempfindlichen Schicht liegt und vorwiegend aus einem wasserlöslichen, hochmolekularen Bindemittel und einem Füllstoff besteht, und auf der Rückseite des Basisblattes eine rückseitige Überzugsschicht, die vorwiegend aus einem wasserlöslichen Bindemittel besteht, verwendet.

10

15

Gemäß der JP-OL 11289/1984 werden zu einer unteren oder einer oberen Überzugsschicht ein mehrwertiges Metallsalz einer Carbonsäure gegeben.

20

25

Das Hauptkennzeichen, das alle diese Verbesserungsverfahren haben, besteht darin, daß durch die Verwendung einer unteren Überzugsschicht, einer oberen Überzugsschicht, oder einer rückseitigen Überzugsschicht, das Eindringen von Weichmachern, Salatöl, Essig, einer ein polares flüchtiges Lösungsmittel enthaltenden Flüssigkeit, usw. in die wärmeempfindliche Schicht physikalisch verhindert wird. Wenn eine solche Schicht jedoch ein kleines Loch hat, dringt die obige Substanz sofort in die wärmeempfindliche Schicht ein, so daß das Aufzeichnungsbild verlöscht, oder der ungefärbte Teil sich verfärbt.

30

Weiter gibt es die Schwierigkeit, daß bei der Herstellung dieser obigen Schichten auf einem Basisblatt mit einer wärmeempfindlichen Schicht, eine Filmbildung ohne kleines Loch praktisch unmöglich ist.

35

Die Erfinder nehmen an, daß ein wichtiger Punkt zur Lösung dieser Schwierigkeiten wahrscheinlich die Bildung einer wärmeempfindlichen Schicht ist, bei der sogar dann, wenn

1

der Weichmacher, das Salatöl, der Essig, die ein polares  
flüchtiges Lösungsmittel enthaltende Flüssigkeit usw.  
durch ein Nadelloch eindringt, das Aufzeichnungsbild  
5 nicht verlöscht oder der ungefärbte Teil nicht gefärbt  
wird.

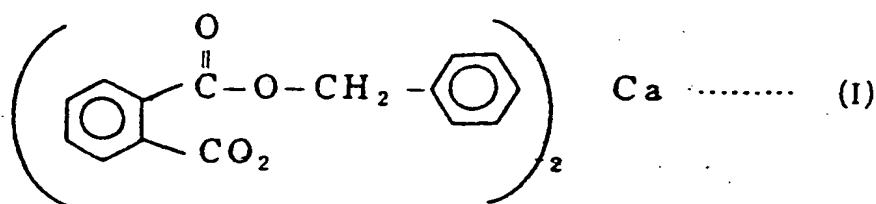
10

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wärmeem-  
pfindliches Aufzeichnungsblatt zu schaffen, das bei ge-  
ringer Wärmeenergiezufuhr ein klares Aufzeichnungsbild  
mit hoher dynamischer Bilddichte hat und eine überlegene  
Haltbarkeit und Beständigkeit z.B. gegenüber Weich-  
machern, Öl und Wasser aufweist.

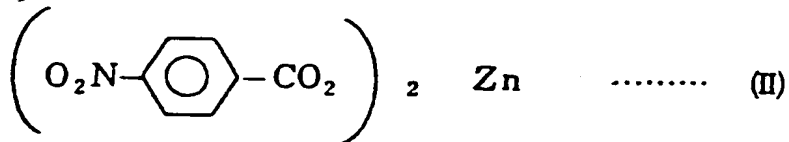
15

Diese Aufgabe wird bei einem erfindungsgemäßen wärme-  
empfindlichen Aufzeichnungsblatt dadurch gelöst, daß man  
der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht das  
Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters der nach-  
folgenden Formel (I) oder das Zinksalz der p-Nitrobenzoe-  
20 säure der nachfolgenden Formel (II) einverleibt, und

25



30



35

daß man auf die wärmeempfindliche Schicht eine obere  
Überzugsschicht und auf die Rückseite des Basisblattes

1 eine rückseitige Überzugsschicht aufträgt.

Wie die Anmelderin in den JP-Anmeldungen Nrn. 153083/1983  
5 und 169269/1983 beschrieben hat, haben das Calciumsalz  
des Phthalsäuremonobenzylesters der Formel (I) und das  
Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure der Formel (II) eine  
Funktion als Stabilisatoren gegenüber öligen Materialien.

10 Zur Lösung der obigen Aufgabe gehört auch, daß man auf  
die Oberfläche des Basisblattes eine wärmeempfindliche  
Farbentwicklungsschicht, darauf eine obere Überzugsschicht  
und auf die Rückseite des Basisblattes eine rückseitige  
Überzugsschicht aufträgt, wobei man jeder Schicht ihre  
15 eigenen Funktion verleiht.

Zuerst wird die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht  
beschrieben., Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Farb-  
entwicklungsschicht ist in bezug auf dynamische Farbent-  
wicklungssensibilität, Weichmacher-, Öl- und Wasserbe-  
20 ständigkeit besser als die bisherige Farbentwicklungs-  
schicht. Die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Farbent-  
wicklungsschicht besteht aus basischen farblosen oder  
schwachfarbigen chromogenen Farbstoffen (nachfolgend als  
basischer farbloser Farbstoff bezeichnet), organischem  
25 Farbentwicklungsmittel, Bindemittel, Stabilisator  
(Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters oder Zink-  
salzes der p-Nitrobenzoesäure), Füllstoff, Sensibilisator,  
Wachse, wasserfest machendem Mittel, usw.

30 Der erfindungsgemäße Stabilisator, d.h. das Calciumsalz  
des Phthalsäuremonobenzylesters und/oder das Zinksalz der  
p-Nitrobenzoesäure, führt zur Stabilisierung des Farbent-  
wicklungsbildes gegenüber Weichmachern, Ölen, Lösungs-  
mitteln usw., die durch ein Nadelloch in der Überzugs-  
35 schicht eindringen könnten.

1 Die Menge des erfindungsgemäßen Stabilisators liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht.

5

Bevorzugte Beispiele für das erfindungsgemäße organische Farbentwicklungsmittel sind Bisphenol A-Typen, 4-Hydroxybenzoesäureester, 4-Hydroxyphthalsäurediester, Phthalsäuremonoester, Bis-(hydroxyphenyl)sulfide, 4-Hydroxyphenylarylsulfone, 4-Hydroxyphenylarylsulfonate, 1,3-Di-(2-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzole usw. Beispiele für geeignete Verbindungen dieser Art sind folgende:

Bisphenol-A-Typen:

15

4,4'-Isopropylidendiphenol (Bisphenol A)

4,4'-Cyclohexylidendiphenol

p,p'-(1-Methyl-normalhexyliden) diphenol

20

4-Hydroxybenzoesäureester

4-Hydroxybenzoesäurebenzylester

4-Hydroxybenzoesäureäthylester

4-Hydroxybenzoesäurepropylester

25

4-Hydroxybenzoesäureisopropylester

4-Hydroxybenzoesäurebutylester

4-Hydroxybenzoesäureisobutylester

4-Hydroxybenzoesäuremethylbenzylester

30

4-Hydroxyphthalsäurediester

4-Hydroxyphthalsäuredimethylester

4-Hydroxyphthalsäurediisopropylester

4-Hydroxyphthalsäuredibenzylester

35

4-Hydroxyphthalsäuredihexylester



Phthalsäuremonoester

Phthalsäuremonobenzylester  
Phthalsäuremonocyclohexylester  
Phthalsäuremonophenylester  
Phthalsäuremonomethylphenylester  
Phthalsäuremonoäthylphenylester  
Phthalsäuremonoalkylbenzylester  
Phthalsäuremonohalogenbenzylester  
Phthalsäuremonoalkoxybenzylester

Bis-(hydroxyphenyl)sulfide

Bis-(4-hydroxy-3-tert.-butyl-6-methylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2,5-dimethylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-äthylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2-methyl-5-isopropylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2,3-dimethylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2,5-diäthylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2,5-diisopropylphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2,3,6-trimethylphenyl)sulfid  
Bis-(2,4,5-trihydroxyphenyl)sulfid  
Bis-(4-hydroxy-2-cyclohexyl-5-methylphenyl)sulfid  
Bis-(2,3,4-trihydroxyphenyl)sulfid  
Bis-(4,5-dihydroxy-2-tert-butylphenyl)sulfid

Bis-(4-hydroxy-2,5-diphenylphenyl)sulfid

Bis-(4-hydroxy-2-tert-octyl-5-methylphenyl)sulfid

4-Hydroxyphenylarylsulfone

4-Hydroxy-4'-isopropoxydiphenylsulfon

4-Hydroxy-4'-methyldiphenylsulfon

4-Hydroxy-4'-n-butyloxydiphenylsulfon

4-Hydroxyphenylarylsulfonate

4-Hydroxyphenylbenzolsulfonat

4-Hydroxyphenyl-p-tolylsulfonat

4-Hydroxyphenylmethylenesulfonat

4-Hydroxyphenyl-p-chlorbenzolsulfonat

4-Hydroxyphenyl-p-tert-butylbenzolsulfonat

4-Hydroxyphenyl-p-isopropoxybenzolsulfonat

4-Hydroxyphenyl-1'-naphthalinsulfonat

4-Hydroxyphenyl-2'-naphthalinsulfonat

1,3-Di(2-(hydroxyphenyl)-2-propyl)-benzole

1,3-Di(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)-benzol

1,3-Di(2-(4-hydroxy-3-alkylphenyl)-2-propyl)-benzol

1,3-Di(2-(2,4'-dihydroxyphenyl)-2-propyl)-benzol

1,3-Di(2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2-propyl)-benzol

Resorcinole

1,3-Dihydroxy-6(\*,\*-dimethylbenzyl)-benzol

Andere

p-tert-Butylphenol  
2,4-Dihydroxybenzophenon  
Novolak-Phenolharz  
4-Hydroxyacetophenon  
p-Phenylphenol  
Benzyl-4-hydroxyphenylacetat  
p-Benzylphenol

Die vorstehenden Farbentwicklungsmittel können entweder allein oder in Kombination verwendet werden.

Für eine maximale dynamische Farbentwicklungsdichte ist es nötig, als Farbentwicklungsmittel p-Hydroxybenzoesäurebenzylester zu verwenden.

Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters und/oder Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure als Stabilisator weisen in Kombination mit p-Hydroxybenzoesäurebenzylester als Farbentwicklungsmittel den maximalen Stabilisierungseffekt auf. Die Menge des erfindungsgemäßen Farbentwicklungsmittels liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 40 Gew-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht.

Die Wahl der erfindungsgemäßen basischen farblosen Farbstof-

fe unterliegt keinen besonderen Einschränkungen, man kann beispielsweise die Farbstoffe der Triphenylmethan-, Fluoran- und Azaphthalidreihe verwenden.

Beispiele solcher Farbstoffe sind folgende:

Leukofarbstoff der Triphenylmethanreihe

3,3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylaminophthalid  
(Kristallviolett-lacton)

Leukofarbstoff der Fluoranreihe

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-(N-Äthyl-p-toluidino)-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-(N-Äthyl-N-isoamyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-Diäthylamino-6-methyl-7-(o,p-dimethylanilino)fluoran,  
3-Pyrolidino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-Piperidino-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran,  
3-Diäthylamino-7-(m-trifluoromethylanilino)fluoran,  
3-Dibutylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,  
3-Diäthylamino-6-methyl-chlorfluoran,  
3-Diäthylamino-6-methyl-fluoran,

3-Cyclohexylamino-6-chlorfluoran,  
3-Diäthylamino-7-(o-chloranilino)fluoran,  
3-Diäthylamino-benzo(a)-fluoran.

Leukofarbstoff der Azaphthalidreihe

3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid,  
3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-7-azaphthalid,  
3-(4-Diäthylamino-2-äthoxyphenyl)-3-(1-ocyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid,  
3-(4-N-cyclohexyl-N-methylamino-2-methoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid.

Die obigen Farbstoffe können allein oder in Mischung verwendet werden. Die erfindungsgemäße alleinige Verwendung von 3-Diäthylamino-6-Methyl-7-anilinofluoran, 3-(n-Cyclohexyl-n-methylamino)-6-methyl-7-anilinofluoran, 3-(n-Äthyl-n-isomyl)amino-6-methyl-7-anilinofluoran oder 3-(4-Diäthylamino-2-Äthoxyphenyl)-3-(1-äthyl-2-methylindol-3-yl)-4-azaphthalid als basischem farblosen Farbstoff führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit beachtlich hoher dynamischer Bilddichte.

Die kombinierte Verwendung von 3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran und 3-(N-Cyclohexyl-N-methylamino)-6-methyl-7-anilino-fluoran führt zu einem wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblatt mit beachtlich hoher dynamischer Bilddichte, überlegener Ölbeständigkeit und verbesserter Stabilität bei der Aufbewahrung. Die Menge des erfindungsgemäßen basischen farblosen Farbstoffs liegt vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Far Rentwicklungsschicht.

Der Sensibilisator (beispielsweise Terephthalsäuredibenzylester, p-Benzoyloxybenzoesäure-benzylester, Di-p-Tolylcarbonat, p-Benzylbiphenyl, Phenyl- $\alpha$ -naphthylcarbonat) kann zu dieser Far Rentwicklungsschicht zugegeben werden.

Beispiele für die Bindemittel sind beispielsweise wasserlösliche Bindemittel, wie Polyvinylalkohol, Carboxylgruppen-modifizierter Polyvinylalkohol, Methylcellulose, Hydroxy-äthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyacrylsäure, Stärke und Gelatine; wässrige Emulsions-Bindemittel wie Styrol-Butadienlatex, Styrol-Acrylsäureester, Vinylacetat; und dergleichen.

Carboxylgruppe-modifizierter Polyvinylalkohol ist ein Reaktionsprodukt von Polyvinylalkohol und einer Carbon-

säure, beispielsweise Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Trimelitsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, usw.; oder ein durch die Veresterung des Reaktionsprodukts erhaltenes Produkt; oder ein verseiftes Produkt eines Polymeren aus Vinylacetat und einer niedrigen ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure usw.

Die Menge des Bindemittels liegt vorzugsweise im Bereich von 25 bis 45 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht.

Beispiele für wasserfest machende Mittel sind Formaldehyd, Glyoxal, Chloralaun, Melamin, Melamin-Formaldehydharz, Polyamidharz, Polyamid-Epichlorhydrinharz, Harze der Epoxyreihe usw.

Die Menge des wasserfest machenden Mittels liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 50 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht des wasserlöslichen hochmolekularen Produkts.

Füllstoff wird gegebenenfalls zur Farbentwicklungsschicht zugegeben. Als Füllstoff können sowohl anorganische wie organische Füllstoffe, die auf dem Papierbearbeitungsgebiet angewendet werden, verwendet werden.

Beispiele für Füllstoffe sind feine Teilchen von Ton, Talk Siliciumdioxid, Magnesiumcarbonat, Tonerde, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bariumsulfat, Kaolin, Titandioxid, Zinkoxid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Harnstoff-Formaldehydharz, Polystyrol-Phenolharz usw.

Hierzu gibt man gegebenenfalls folgende Additive: Trennmittel wie Metallsalze von Fettsäuren; Gleitmittel wie Wachse; Mottling-Verhinderungsmittel wie Fettsäureamid, Äthylenbisa- mid, Montanwachs und Polyäthylenwachs; und dergleichen.

Zweitens hat die Obere-Überzugsschicht die Funktionen, daß das Verhalten zwischen dem Aufzeichnungsblatt und dem Thermokopf aufeinander abgestimmt wird, und daß zur Verbesserung der Haltbarkeit und Dauerhaftigkeit des Aufzeichnungsbildes das Eindringen von Weichmachern, Ölen, Wasser, Lösungsmitteln usw. verhindert wird.

Die erfindungsgemäße Obere-Überzugsschicht besteht aus Polyvinylalkohol oder Carboxylgruppen-modifiziertem Polyvinylalkohol als Bindemittel und Füllstoff, und gegebenenfalls wasserfest machendem Mittel, Trennmittel und anderen wasserlöslichen hochmolekularen Bindemitteln. Die Gesamtmenge des Bindemittels liegt vorzugsweise im Bereich von 30 bis 80 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der



Oberen-Überzugsschicht, und die Menge der Oberen-Überzugsschicht liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 7 g/m<sup>2</sup>, wobei man überlegene Effekte erhält. Bei einer Menge von unter 30 Gew.-% erniedrigt sich die Bindekraft. Bei einer Menge von über 80 Gew.-% haftet häufig das Aufzeichnungsblatt an dem Thermokopf.

Zur Verbesserung des Verhaltens zwischen dem Aufzeichnungsblatt und dem Thermokopf kann hierzu ein Trennmittel, z.B. Metallsalze von Fettsäuren, und ein Gleitmittel, wie Wachse, im Bereich von 0 bis 15 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der oberen Überzugsschicht, zugegeben werden.

Als Carboxylgruppen-modifizierten Polyvinylalkohol kann man den Carboxylgruppen-modifizierten Polyvinylalkohol bei der Farbentwicklungsschicht verwenden.

Beispiele für andere, wasserlösliche, hochmolekulare Bindemittel sind Methylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Polyacrylsäure und dergleichen.

Als wasserfest machendes Mittel kann man das wasserfest machende Mittel bei der Farbentwicklungsschicht verwenden.

Die Menge des wasserfest machenden Mittels liegt vorzugs-

weise im Bereich von 20 bis 90 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der oberen Überzugsschicht. Als Füllstoff kann man die Füllstoffe bei der Farbentwicklungsschicht verwenden.

Bevorzugter Polyvinylalkohol als wasserlösliches hochmolekulares Bindemittel in der oberen Überzugsschicht ist Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 95 bis 100 und einem Polymerisationsgrad von 100 bis 500. Im Vergleich mit dem Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 500 bis 2500 hat der Polyvinylalkohol mit einem Polymerisationsgrad von 100 bis 500 folgende Vorteile:

- (1) Beim Filmbildungsprozess entstehen nur in ganz geringem Umfang Nadellöcher.
- (2) Weil ein wässriger Polyvinylalkohol hoher Konzentration erhältlich ist, kann die Beschichtungsmasse für die Obere-Überzugsschicht in hoher Konzentration hergestellt werden, und die Trocknung ist leicht.

Im Vergleich mit dem Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von unter 90% weist der Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 95 bis 100% große Beständigkeit gegenüber Tierölen, Pflanzenölen und Lösungsmitteln auf.

Die erfindungsgemäße rückseitige Überzugsschicht hat eine

1 Funktion als Schicht zur Verbesserung der Haltbarkeit  
und der Dauerhaftigkeit des Aufzeichnungsbildes und zur  
Verhinderung der Krümmung. D.h. sie verhindert, daß der  
5 Weichmacher, Öle, Essig, Wasser, Lösungsmittel usw. von  
der Rückseite des Basisblattes in die Farbentwicklungsschicht eindringen..

Das wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt, das dadurch  
10 gebildet wird, daß auf das Basisblatt eine Farbentwicklungsschicht aufgetragen und darauf eine obere Überzugsschicht aufgebracht wird, führt beim Biegen zu großer  
Oberflächenspannung mit Gefahr von Rissbildung in der  
Beschichtung bei niedriger Feuchtigkeit (Rel. Humidität  
15 von unter 50 %), weil zwei Schichten auf der Oberfläche  
des Basisblattes sind und die obere Überzugsschicht eine  
große Menge wasserlöslicher hochmolekularer Bindemittel  
enthält. Dieses Phänomen führt bei der Anwendung auf den  
Faksimiledruck zu unterlegenem Laufverhalten usw.

20 Die obigen Probleme werden durch das Auftragen der rückseitigen Überzugsschicht auf der Rückseite des Basisblattes gelöst.

25 Die erfindungsgemäße rückseitige Überzugsschicht enthält als Hauptkomponente ein Bindemittel einer hydrophoben hochmolekularen wäßrigen Emulsion und gegebenenfalls einen Füllstoff im Bereich von unter 30 Gew.-%.

30 Die Verwendung eines wäßrigen Emulsions-Bindemittels in der rückseitigen Überzugsschicht hat folgende Vorteile, im Vergleich mit der Verwendung der bisherigen wasserlöslichen Bindemittel in der rückseitigen Überzugsschicht.

35 1) Man kann eine Beschichtungsmasse mit niedriger Viskosität und hoher Konzentration für die Beschichtung

1

der Rückseite herstellen und die Trocknung nach der Beschichtung ist dadurch leicht.

5

- 2) Ein wasserfest machendes Mittel, das bei der Verwendung eines wasserlöslichen Bindemittels erforderlich ist, ist hier nicht nötig.

10

Von den Bindemitteln des wäßrigen Emulsionstyps mit hydrophoben Polymeren ist eine wäßrige Emulsion von Polyurethanverbindungen besonders bevorzugt. weil

15

- 1) sie gegenüber Weichmachern, Tierölen, Pflanzenölen, Mineralölen und Lösungsmitteln sehr beständig ist, und
- 2) sie überlegene Wasserbeständigkeit hat.

20

Die Beschichtungsmenge für die Rückseite liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 g/m<sup>2</sup>, insbesondere 4 g/m<sup>2</sup>.

25

Wie oben erwähnt, hat jede Schicht, nämlich die wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht, obere Überzugsschicht und rückseitige Überzugsschicht individuelle Funktionen und der Synergismus der Funktionen führt zu erfindungsgemäßen Effekten.

30

Die erfindungsgemäßen Effekte bestehen darin, daß

- 1) ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt mit hoher Empfindlichkeit erzielt wird,
- 2) die Haltbarkeit und Beständigkeit z.B. gegenüber Weichmachern, Öl und Wasser überlegen ist, und
- 3) das Verhalten zwischen dem Aufzeichnungsblatt und dem Thermokopf aufeinander abgestimmt wird.

35

Die Beschichtungsmasse für die erfindungsgemäße wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht wird hergestellt, indem man das organische Farbentwicklungsmittel und den

1

basischen farblosen Farbstoff nach der Zugabe der wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Polymeren gereinigt in einem Emulgator, z.B. einer Reibungsmühle, Sandschleifmaschine usw. zu einer Teilchengröße von 1 bis 3  $\mu\text{m}$  zermahlt, und man die erhaltenen Dispersionen, gegebenenfalls Füllstoff, Sensibilisator, Stabilisator, Dispergiermittel wie Wachs, Antischaummittel, wasserfest machendes Mittel usw. in einem bestimmten Verhältnis miteinander vermischt.

Jede der Beschichtungsmassen für die obere Überzugsschicht und die rückseitige Überzugsschicht wird hergestellt, indem man Füllstoff, wasserlösliches Polymer-Bindemittel, Gleitmittel usw. miteinander vermischt.

Das gewünschte wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wird erhalten, indem man diese Beschichtungsmassen auf ein Basisblatt wie Papier, beschichtetes Papier usw. nacheinander aufträgt.

Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert, wobei Teile immer Gewichtsteile bedeuten.

#### Beispiel 1

Die folgenden Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zu einer Teilchengröße von 3 Mikron vermahlen, um die Lösungen A, B und C vorzubereiten.

#### Lösung A (Farbstoffdispersion):

3-Diethylamino-6-methyl-7-anilino-fluoran	2,0 Teile
10%-ige wäßrige Lösung von Polyvinyl-	
alkohol	4,6 Teile

Wasser	2,5 Teile
--------	-----------

Lösung B (Dispersion von Farentwicklungsmittel):

p-Hydroxybenzoesäurebenzylester	5,0 Teile
---------------------------------	-----------

Zinkstearat	1,0 Teile
-------------	-----------

10%ige wässrige Lösung von Polyvinyl- alkohol	29,5 Teile
--	------------

Wasser	5,5 Teile
--------	-----------

Lösung C (Stabilisatordispersion):

Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters	2,0 Teile
---	-----------

10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	5,0 Teile
---	-----------

Wasser	3,0 Teile
--------	-----------

Die Lösungen wurden dann im folgenden Verhältnis miteinander vermischt, man erhält dabei die Beschichtungsmasse für die wärmeempfindliche Farentwicklungsschicht.

Beschichtungsmasse	Lösung A (Farbstoffdispersion)	9,1 Teile
--------------------	--------------------------------	-----------

	Lösung B (Dispersion von Farentwick- lungsmittel)	41,0 Teile
--	--	------------

	Lösung C (Stabilisatordispersion)	10,0 Teile
--	-----------------------------------	------------

Die folgende Zusammensetzung wurde in einer Reibmühle dis-

pergiert, man erhält dabei die Beschichtungsmasse E für die Obere-Überzugsschicht.

Beschichtungsmasse E

Calciumcarbonat	2 Teile
10%ige wässrige Lösung von Polyvinyl- alkohol	30 Teile
Zinkstearat	0,5 Teile

Die Beschichtungsmasse für die rückseitige Überzugsschicht wurde, jedoch mit Polyurethanemulsion anstelle von Polyvinylalkohollösung, auf gleiche Weise wie in der Beschichtungsmasse E hergestellt.

Diese Beschichtungsmassen wurden in einer Beschichtungsmenge gemäß Tabelle 1 auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte der Oberen-Überzugsschicht von 200 - 300 Sekunden einzustellen.

Beispiel 2

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 1, jedoch mit der folgenden Stabilisatordispersion D anstelle der Stabilisatordispersion C,

hergestellt.

D (Stabilisatordispersion)

Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure	2 Teile
10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	5 Teile
Wasser	3 Teile

Beispiel 3

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 1, jedoch mit der folgenden Beschichtungsmasse F anstelle von der Beschichtungsmasse E, hergestellt.

Beschichtungsmasse F	Calciumcarbonat	2 Teile
	10%ige wässrige Lösung Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad: 97%; Polymerisationsgrad: 300)	30 Teile
	Zinkstearat	0,5 Teile

Beispiel 4

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach Beispiel 1, jedoch mit der Stabilisatordispersion D anstelle von C und mit der Beschichtungsmasse F anstelle von E, hergestellt.



Die folgenden Zusammensetzungen wurden in einer Reibmühle einzeln bis zu einer Teilchengröße von 3 Mikron vermahlen, um die Lösungen A und B vorzubereiten.

3-Diäthylamino-6-methyl-7-anilinofluoran	2,0 Teile
10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	4,6 Teile
Wasser	2,5 Teile

p-Hydroxybenzoesäurebenzylester	5,0 Teile
Zinkstearat	1,0 Teile
10%ige wässrige Lösung von Polyvinyl- alkohol	29,5 Teile
Wasser	5,5 Teile

[illegible]

lungsmittel) 41,0 Teile

Die folgende Zusammensetzung wurde in einer Reibmühle dispergiert, man erhält dabei die Beschichtungsmasse E für die Obere-Überzugsschicht.

Beschichtungsmasse E

Calciumcarbonat	2 Teile
10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol	30 Teile
Zinkstearat	0,5 Teile

Die Beschichtungsmasse für die Rückseite-Überzugsschicht wurde, jedoch mit Polyurethanemulsion anstelle von Polyvinylalkohollösung, auf gleiche Weise wie in der Beschichtungsmasse E hergestellt.

Diese Beschichtungsmassen wurden in einer Beschichtungsmenge gemäß Tabelle 1 auf ein Basispapier mit einem Gewicht von 50 g/m<sup>2</sup> auf getragen, getrocknet und superkalandriert, um eine Glätte der Oberen-Überzugsschicht von 600 - 1000 Sekunden einzustellen.

Vergleichsversuch 2.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach

dem Vergleichsversuch 1, jedoch ohne rückseitige Überzugsschicht hergestellt.

### Vergleichsversuch 3.

Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wurde nach dem Vergleichsversuch 1, jedoch ohne rückseitige Überzugsschicht und ohne Obere-Überzugsschicht, hergestellt.

Die wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter der Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsversuche 1 bis 3 wurden hinsichtlich der in Tabelle 2 angegebenen Eigenschaften geprüft, die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 1 Beschichtungsmenge (g/m<sup>2</sup>) jeder Schicht eines wärteempfindlichen Aufzeichnungsblattes

	Beispiele				Vergleichsversuche		
	1	2	3	4	1	2	3
Obere-Überzugsschicht	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2	-
Wärmeempfindliche Farbentwicklungsschicht	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Basisblatt							
Rückseite- Überzugsschicht	4,0	4,0	4,0	4,0	4,2	-	-

Tabelle 2. Prüfungsergebnisse

	Stabilisator (1)	Bindestoff in der oberen- überzugsschicht	Dynamische Bildgröße (2)	Verhalten zwischen dem Aufzeich- nungsblatt und dem Thermokopf (3)		Ölbeständigkeit (4)			Weichmacherbeständigkeit (5)		
				Kleben des Blattes	Rückstände am Thermokopf	Vor- Behandlung	Nach- Behandlung	Rest- Bildgröße (%)	Vor- Behandlung	Nach- Behandlung	Rest- Bildgröße (%)
Beispiel	1	MBP-Ca Polyvinylalkohol	1.40	gut	gut	1.40	1.26	90	1.40	1.19	85
	2	PNB-Zn Polyvinylalkohol	1.41	gut	gut	1.41	1.27	90	1.41	1.18	84
	3	MBP-Ca Polyvinylalkohol (Verseifungs-gard 97%; Polymerisations- gard: 300)	1.39	gut	gut	1.39	1.32	95	1.39	1.26	91
Vergleichs- versuche	4	PNB-Zn Polyvinylalkohol (Verseifungs-gard 97%; Polymerisations- gard: 300)	1.40	gut	gut	1.40	1.33	95	1.40	1.26	90
	1	Polyvinylalkohol	1.41	gut	gut	1.40	0.70	50	1.40	0.56	40
	2	Polyvinylalkohol	1.40	gut	gut	1.40	0.02	1	1.40	0.02	1
3	—	—	1.40	schlecht	—	1.40	0.02	1	1.40	0.02	1

## 1 Anmerkungen:

1. Stabilisator: MBP-Ca bedeutet Calciumsalz des  
5 Phthalsäuremonobenzylesters.  
PNB-Zn bedeutet Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure.

2. Dynamische Bilddichte:  
Ein wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt wird bei  
einer Pulsbreite von 4,0 Millisekunden und einer  
10 angelegten Spannung von 30 V unter Verwendung eines  
Barcode-Druckers Typ TLP-150 mit Aufzeichnungen  
versehen; die Bilddichte wird mit einem Spektral-  
photometer (PDM-5, hergestellt von Konishiroku  
Photo Ind. Co., Ltd.) gemessen.

15 3. Verhalten zwischen dem Aufzeichnungsblatt und dem  
Thermokopf:  
Der Voll-Markendruck wird unter Verwendung des Bar-  
Code-Druckers aufgezeichnet. Das Kleben des Blattes  
am Thermokopf und die Rückstände am Thermokopf werden  
20 nach Anfertigung der Aufzeichnungen geprüft, wobei  
der Thermokopf beobachtet wird.

4. Ölbeständigkeit:  
25 Sowohl die Oberfläche der oberen Überzugsschicht als  
auch die Oberfläche der rückseitigen Überzugsschicht  
des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes, das  
mit einem Bar-Code-Drucker bedruckt wird, werden mit  
Salatöl behandelt und 25 h bei 40°C stehengelassen.  
30 Danach wird die Bilddichte mit einem Spektral-  
photometer gemessen. Die Rest-Bilddichte wird mit  
folgender Formel berechnet.

$$\text{Rest-Bilddichte} = \frac{\text{Bilddichte nach Ölbehandlung}}{\text{Bilddichte ohne Ölbehandlung}} \times 100(\%)$$

35

## 5. Weichmacherbeständigkeit:

Sowohl die Oberfläche der oberen Überzugsschicht als auch die Oberfläche der rückseitigen Überzugsschicht des wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblattes, das mit einem Bar-Code-Drucker bedruckt wird, werden mit einem Nahrungsmittel-Einschlagfilm beschichtet, der eine große Menge Weichmacher enthält. Das erhaltene wärmeempfindliche Aufzeichnungsblatt wird 24 h unter einem Druck von 41 g/cm<sup>2</sup> bei 40°C stehenlassen.

Danach wird die Bilddichte mit dem Spektralphotometer gemessen. Die Rest-Bilddichte wird mit folgender Formel berechnet:

$$\text{Rest-Bilddichte} = \frac{\text{Bilddichte nach Weichmacherbehandlung}}{\text{Bilddichte ohne Weichmacherbehandlung}} \times 100(\%)$$

Wie aus dem Vergleich der Beispiele mit den Vergleichsversuchen in der Tabelle 2 ersichtlich ist, sind die erfindungsgemäßen wärmeempfindlichen Aufzeichnungsblätter, die in der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht das Calciumsalz des Phthalsäuremonobenzylesters oder Zinksalz der p-Nitrobenzoesäure enthalten, und die sowohl die obere Überzugsschicht als auch die rückseitige Überzugsschicht haben, besonders bezüglich Ölbeständigkeit, Weichmacherbeständigkeit und Verhalten zwischen dem Aufzeichnungsblatt und dem Thermokopf überlegen. Dabei ergibt die Verwendung von Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 97% und einem Polymerisationsgrad von 300 die besten Effekte.

M/26 107

1

5

## P a t e n t a n s p r ü c h e

10 1. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt, bei dem auf  
die Oberfläche eines Basisblattes eine wärme-  
empfindliche Farbentwicklungsschicht aufgetragen  
wird, die einen basischen farblosen oder schwach  
gefärbten chromogenen Farbstoff und ein organisches  
15 Farbentwicklungsmittel enthält, anschließend darauf  
eine obere Überzugsschicht aufgebracht wird, und  
auf die Rückseite des Basisblattes eine rückseitige  
Überzugsschicht aufgetragen wird, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die wärmeempfindliche Farbent-  
20 wicklungsschicht als Stabilisator das Calciumsalz  
des Phthalsäuremonobenzylesters und/oder das Zink-  
salz der p-Nitrobenzoesäure enthält.

25 2. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß An-  
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die obere  
Überzugsschicht Polyvinylalkohol oder Carboxyl-  
gruppen-modifizierten Polyvinylalkohol und Füll-  
30 stoff enthält, und die rückseitige Überzugsschicht  
als Hauptkomponente ein Emulsions-Bindemittel ent-  
hält.

35



1

- 5 3. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der genannte Polyvinylalkohol ein Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 95 bis 100% und einem Polymerisationsgrad von 100 bis 2000 ist.
- 10 4. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsions-Bindemittel ein Emulsions-Bindemittel einer Polyurethanverbindung ist.
- 15 5. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß einem der Ansprüche 1, 2, 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß das genannte organische Farbentwicklungsmittel p-Hydroxybenzoesäurebenzylester ist.
- 20 6. Wärmeempfindliches Aufzeichnungsblatt gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß p-Hydroxybenzoesäurebenzylester in einer Menge von 10 bis 40 Gew.-% auf Trockenbasis, bezogen auf das Gesamtgewicht der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht vorliegt.
- 30 7. Verwendung des Calciumsalzes des Phthalsäuremonobenzylesters als Stabilisator in der wärmeempfindlichen Farbentwicklungsschicht eines Aufzeichnungsblattes.
- 35